

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47635 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. September 1999 (23.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01507 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1999 (09.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 11 386.2 16. März 1998 (16.03.98) DE 198 59 774.6 23. Dezember 1998 (23.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JESCHKE, Rainer [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 89, D-40595 Düsseldorf (DE). KATOWICZ, Ryszard [DE/DE]; Am Falder 22, D-40589 Düsseldorf (DE). MEINE, Georg [DE/DE]; Hofstadt 4, D-40822 Mettmann (DE). DITZE, Alexander [DE/DE]; Tönisstrasse 15, D-40599 Düsseldorf (DE). BENOIT, Marc [FR/FR]; 1, place de la Brèche, F-78000 Versailles (FR).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: AQUEOUS MULTIPHASE DETERGENTS (54) Bezeichnung: WÄSSRIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL (57) Abstract <p>The invention relates to aqueous liquid multiphase tenside-containing detergents with at least two continuous phases. The detergents have at least one lower aqueous phase (I) and an upper phase (II) which is immiscible with the first phase, and are temporarily transformed into an emulsion when shaken. They also contain 0 to 5 wt. % sodium hexametaphosphate. These high-performance, storage-stable, easy to handle detergents are suitable for cleaning hard surfaces. According to a method for producing the inventive detergents, they are blended directly from the raw materials, mixed thoroughly and then left to stand to allow the temporary emulsion to separate.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wäßrige flüssige mehrphasige tensidhaltige Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, die mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweisen und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lassen sowie 0 bis 5 Gew.-% Natriumhexametaphosphat, sind leistungsstarke, lagerstabile und leicht handhabbare Mittel zur Reinigung harter Oberflächen, zu der man wäßrige flüssige mehrphasige tensidhaltige Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, die mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweisen und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen lassen, verwenden kann. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel beinhaltet das Aufmischen unmittelbar aus den Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen der Mittel zur Auftrennung der temporären Emulsion.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Wäßriges mehrphasiges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft wäßrige mehrphasige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen einsetzbar sind sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5

Universell verwendbare Reinigungsmittel für alle harten, naß oder feucht abwischbaren Oberflächen im Haushalt und Gewerbe sind als sogenannte Allzweckreiniger bekannt und stellen überwiegend neutral bis schwach alkalische wäßrige Flüssigprodukte dar, die 1
10 bis 30 Gew.-% Tenside, 0 bis 5 Gew.-% Builder (z.B. Citrate, Gluconate, Soda, Polycarboxylate) 0 bis 10 Gew.-% Hydrotrope (z.B. Alkohole, Harnstoff), 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Lösungsmittel (z.B. Alkohole, Glykolether) sowie wahlweise u.a. Hautschutzmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten. Die Verwendung erfolgt
15 meist als ca. 1 %ige Lösung in Wasser, zur lokalen Fleckentfernung auch unverdünnt. Daneben sind gebrauchsfertige Allzweckreiniger als sogenannte Sprühreiniger im Handel.

20

Derartige wäßrige Flüssigreiniger liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Reinigungsmitteln kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verloren geht und inhomogene Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. In solchen Fällen
25 bedarf es der alternativen Formulierung von Mitteln, die trotz ihrer Inhomogenität eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweisen.

Die europäische Patentanmeldung 116 422 beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körpershampoo mit zwei wäßrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind und wobei beide Phasen mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



in der n für einen Mittelwert von etwa 12 steht. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein. Als Tenside können anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside enthalten sein, wobei bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, leistungsstarke und lagerstabile Mittel zur Reinigung harter Oberflächen in definierter inhomogener, leicht handhabbarer und für den Verbraucher akzeptabler Form bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das 0 bis 5 Gew.-% Natriumhexametaphosphat enthält.

Unter *Natriumhexametaphosphat* ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Mischung kondensierter Orthophosphate der Formel I zu verstehen, wobei n für einen Mittelwert von etwa 12 steht.

5 Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer
10 anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert
15 ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten
20 Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung in den Phasenzustand vor dem Schütteln innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

25 Gegenstand der Erfindung ist in einer zweiten Ausführungsform die Verwendung eines wäßrigen flüssigen mehrphasigen tensidhaltigen Reinigungsmittels mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser
30 Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, zur Reinigung harter Oberflächen. Insofern sich die folgenden Ausführungen auf die erfindungsgemäßen Mittel beziehen, gelten sie gleichermaßen für die Mittel der erfindungsgemäßen Verwendung.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine ungewöhnlich gute Reinigungsleistung an hartnäckigem Fettschmutz bei unverdünnter Anwendung aus. Darüber hinaus zeigen die Mittel ein günstiges Rückstandsverhalten. Die einzelnen Phasen im Mittel sind über lange Zeit stabil, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel. Zudem kann die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen die chemische Stabilität des Mittels fördern.

Auch Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispergens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65.

5

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten. Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 14 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-%.

25

Die erfindungsgemäßen Mittel können Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Die genannten Salze unterstützen als starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Auch Buildersalze bewirken als Elektrolyte diesen Effekt und eignen sich dementsprechend ebenfalls als Phasentrennhilfsmittel. Die Mittel enthalten Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugswei-

35

se 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente anionische, nichtionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%.

Geeignete Niotenside sind beispielsweise C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykoether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II, $R^1O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykoether der Formel II kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel II, in der R^1 für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10} - C_{14} -Fettalkohol+1PO+6EO-ether ($p = 1$, $e = 6$) und C_{12} - C_{18} -Fettalkohol+7EO-ether ($p = 0$, $e = 7$) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene C_8 - C_{18} -Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie

OH-Gruppe in der Formel II verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel II, in der R¹ für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise C_{12/14}-Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel III, R²O[G]_x, in der R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R² (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen

Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleyleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Geeignete Aniontenside sind die bevorzugten C_8 - C_{18} -Alkylsulfate, C_8 - C_{18} -Alkylethersulfate, d.h. die Sulfatierungsprodukte der Alkoholether der Formel II, und/oder C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, aber auch C_8 - C_{18} -Alkansulfonate, C_8 - C_{18} - α -Olefinsulfonate, sulfonierte C_8 - C_{18} -Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C_8 - C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di- C_{11} - C_{12} -Alkylester, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglykoethercarboxylate, C_8 - C_{18} -N-Acyltauride, C_8 - C_{18} -N-Sarkosinate und C_8 - C_{18} -Alkylisethionate bzw. deren Mischungen. Sie werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierende Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Die Mittel enthalten anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis

20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 14 Gew.-%, äußerst bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%.

Wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften können die erfindungsgemäßen Mittel auch Seifen, d.h. Alkali- oder Ammoniumsalze gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, enthalten. Die Seifen können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt werden.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (R³)(R⁴)(R⁵)N⁺CH₂COO⁻, in der R³ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R⁴ sowie R⁵ gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

Geeignete Kationenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R⁶)(R⁷)(R⁸)(R⁹)N⁺X⁻, in der R⁶ bis R⁹ für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anionische und nichtionische Tenside nebeneinander, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Builder enthalten. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumgluconat, -citrat und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Phosphonate und Phosphate. Die Mittel enthalten Builder in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 12 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,3 bis 5 Gew.-%, wobei jedoch die Menge an Natriumhexametaphosphat – ausgenommen die verwendungsgemäßen Mittel – auf 0 bis 5 Gew.-% beschränkt ist. Als Elektrolyte sind die Buildersalze zugleich Phasentrennhilfsmittel.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsmittel (z.B. Ethanol, Isopropanol, Glykolether), Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Cumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Reinigungsverstärker, Viskositätsregler (z.B. synthetische Polymere wie Polysaccharide, Polyacrylate, in der Natur vorkommenden Polymere und deren Derivate wie Xanthangum, weitere Polysaccharide und/oder Gelatine), pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel, Bleichsysteme, Enzyme, Parfüm, Farb- und Duftstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in **EP-A-522 556** beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und dar-

unter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten
5 Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, insbesondere 5 bis 10,5. Unter dem *pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel* ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der pH-Wert des Mittels in Form der temporären Emulsion zu verstehen.

10 Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt werden.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E7** wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. Ihre Zusammensetzungen in Gew.-% und ihr pH-Wert sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Mittel zeigen zwei kontinuierliche Phasen, wobei die obere leicht milchig trüb ist und bilden beim Schütteln temporär eine cremig aussehende Emulsion.

Als Komponenten wurden eingesetzt

- a) Dodecylbenzolsulfonsäure,
- b) C₁₀-C₁₄-Fettalkohol+1PO+1EO-ether,
- c) C₁₂-C₁₈-Fettalkohol+7EO-ether,
- d) Monoethanolamin,
- e) Natriumhydroxid,
- f) Natriumchlorid,
- g) Natriumgluconat,
- h) aliphatischer Kohlenwasserstoff (Siedebereich: 145 bis 200 °C),
- i) Isoparaffine (Siedebereich: 200 bis 260 °C),
- j) Dioctylether,
- k) Parfüm und
- l) Wasser.

Zudem enthielten die Mittel **E1** bis **E7** geringe Mengen Farbstoff.

Tabelle 1

[Gew.-%]	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
a)	4	4	4	5	4	4	4
b)	-	1	-	2	1	-	-
c)	2	2	2	-	2	2	2
d)	1	0,75	1	1	1	1	-
e)	-	-	-	-	-	-	0,5
f)	9	6,5	10	9	8	10	10
g)	-	-	-	-	2	-	-
h)	-	5	-	-	-	1	-
i)	-	-	5	-	-	-	-
j)	5	-	-	5	5	4	5
k)	1	1	1	1	1	1	1
l)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	9,3	8,6	9,3	9,3	9,5	9,3	9,5

Prüfung der Reinigungsleistung

Zur Prüfung des Reinigungsvermögens der erfindungsgemäß formulierten Reinigerzusammensetzungen diente die unten nach *Seifen-Öle-Fette-Wachse 1986*, 112, S. 371, beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Danach wurde das zu prüfende Reinigungsmittel auf eine künstlich angeschmutzte weiße Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung für die verdünnte Anwendung des Reinigungsmittels wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid aus gesättigten Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und mechanisch auf der ebenfalls mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittel beschichteten Testfläche bewegt. Nach 10 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d.h. der Weißgrad der sogenannten Kunststoffoberfläche wurde mit einem Farb-Differenz-Meßgerät "Microcolor" (Dr. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard diente die saubere unbehandelte weiße Kunststoffoberfläche.

Der Test wurde mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel **E1** in verdünnter Anwendung mit einer Konzentration von $6 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ und in unverdünnter Anwendung durchgeführt. Zum Vergleich wurde der Test mit einem im deutschen Markt führenden Allzweckreiniger mit mehr als 10 Gew.-% Tensiden (**V1**) in verdünnter Anwendung von ebenfalls $6 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ sowie in unverdünnter Anwendung durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Mittel **E1** übertrifft in seiner Reinigungsleistung hierbei den deutlich tensidreicheren Reiniger **V1** sowohl in der verdünnten Anwendung wie auch in der unverdünnten Anwendung.

Prüfung des Rückstandsverhaltens

Das Rückstandsverhalten wurde auf schwarzen Kacheln geprüft. Die Rückstandsnote der erfindungsgemäßen Mittel liegt hierbei auf dem Niveau der handelsüblichen Allzweckreiniger in Deutschland. Das ist auch dann noch der Fall, wenn die Mittel Hydrophobkomponenten enthalten.

Zusammensetzung der Phasen I und II

Die Zusammensetzung der Phasen I und II des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels **E1** ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

E1	Phase I [Gew.-%]	Phase II [Gew.-%]
a)	0	6,2
c)	< 0,05	3,3
d)	1,06	1,0
f)	11,5	8,9
j)	< 0,05	7,9
k)	< 0,05	1,6
l)	85,0	70,7

Die obere Phase II beinhaltet fast die gesamte Menge an Tensid (a, c), Hydrophobkomponente (j) und Parfüm (k), während die untere Phase I fast ausschließlich einen Teil des Phasentrennhilfsmittels (f) und des Builders (d) enthält.

Patentansprüche

1. Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, dadurch gekennzeichnet, daß es 0 bis 5 Gew.-% Natriumhexametaphosphat enthält.
2. Mittel nach einem der Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Phase I und Phase II in einem Volumenver-

hältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75, insbesondere 65 : 35 bis 35 : 65 enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zusätzlich Hydrophobkomponenten aus der Gruppe der Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄-bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether, Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, etherische Öle, insbesondere Limonen und Pine Oil, und deren Mischungen, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten, enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zusätzlich Phasentrennhilfsmittel, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloride und -sulfate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel anionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylsulfate, der C₈-C₁₈-Alkylethersulfate und C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate und deren Mischungen, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel nichtionisches Tensid, bevorzugt aus der Gruppe der C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolether, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel anionisches und nichtionisches Tensid, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern und/oder Alkylpolyglykosiden, insbesondere C₈-C₁₈-

Alkylbenzolsulfonate neben C₈-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykolethern, enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel ein oder mehrere kationische Tenside enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zusätzlich Builder, bevorzugt aus der Gruppe der Alkalimetallgluconate, -citrate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Ammoniak und Amine, insbesondere Mono- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen, enthält.

14. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

15. Verwendung eines wäßrigen flüssigen mehrphasigen tensidhaltigen Reinigungsmittels mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, zur Reinigung harter Oberflächen.